

Partial Translation of JP11-079946 (Ref. 4)

Title of the invention: HAIR COSMETIC COMPOSITION

Publication No.: JP11-079946

Publication Date: March 23, 1999

Filing No.: JP9-241263

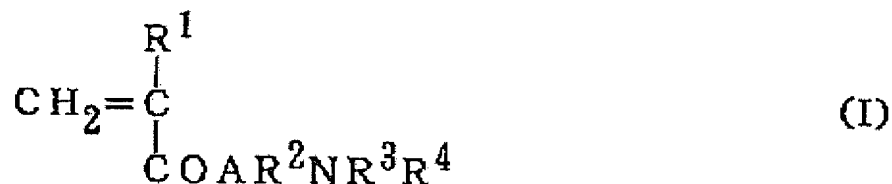
Filing Date: September 5, 1997

Applicant: MITSUBISHI CHEM. CORP.

Claim 1

A hair cosmetic composition comprising an amphoteric polymer prepared by modifying a copolymer, which is obtained by copolymerizing in a hydrophilic solvent:

(A) 20-80wt% of an unsaturated monomer represented by following formula (I):



(wherein R^1 is H or methyl group; R^2 is a C_{1-4} alkylene; R^3 and R^4 are independently H or a C_{1-4} alkyl group; and A is NH or Oxygen);

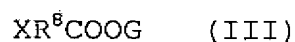
(B) 5-60wt% of an unsaturated monomer represented by following formula (II):



(wherein R^5 is H or methyl group; and E is a hydroxyl-containing alkyl or an ether group represented by general formula $\text{R}^6\text{-O-R}^7$ (wherein R^6 is a C_{1-4} alkylene group, and R^7 is a C_{1-4} alkyl group).);

(C) 10-70wt.% of (meth)acrylate containing a C₁₋₂₄ saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group; and

(D) 0-20wt.% of other polymerizable unsaturated monomer, with amphotericizing agent(s) represented by following formula (III):



(wherein R^B is a C₁₋₄ saturated alkylene; X is bromine, chlorine or iodine; G is an alkali metal ion, ammonium ion or amine cation) and/or following formula (IV):



(式中、nは2又は3を示す)

(wherein n represents 2 or 3).

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hair cosmetic composition imparting hard feel when applied, hard to cause coated film fracture even in case an external force is applied to the hair, and excellent in maintaining the above hard feel, by using a specific amphoteric polymer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79946

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 1 K 7/06

A 6 1 K 7/06

C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 8/00

220/26

220/26

220/34

220/34

220/54

220/54

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-241263

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月5日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 奈良崎 幹二

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 川口 重興

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 伊藤 佳代

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧料組成物

(57) 【要約】

【課題】 特定の両イオン性を有するポリマーを毛髪化粧料用に用いることにより、毛髪に塗布、乾燥されて得られるフィルムにハードな感触を付与すると同時に、毛髪に外力が加わった場合でも塗布フィルムの破壊が起こりにくく、ハードな感触の保持（毛髪の形状保持）に優れた性能を有するフィルムを与える毛髪化粧料組成物の提供。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸アルキルエステルほか3種の不飽和単量体を親水性溶媒中で共重合させて得られる共重合体を、両性化剤と変性することにより得られる両イオン性ポリマーを含有する毛髪化粧料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (I) で示される不飽和単量体 20～80重量%、

(B) 下記一般式 (II) で示される不飽和単量体 5～60重量%、

(C) 炭素数1から24の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステル 10～*



(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、R³及びR⁴はそれぞれ独立して水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基、AはNH又は酸素原子を示す。)

【化2】



※20



(式中、R⁶は1～4個の炭素原子を有する飽和のアルキレン基、Xは臭素、塩素又はヨウ素原子、Gはアルカリ金属イオン、アンモニウムカチオン又はアミンカチオンを示す。)

【化3】



(式中、nは2又は3を示す)

(式中、nは2又は3を示す)

【請求項2】 前記両イオン性ポリマーの重量平均分子量が5,000～500,000である請求項1記載の毛髪化粧料組成物。

【請求項3】 前記両イオン性ポリマーを0.1～10重量%含有する請求項1記載の毛髪化粧料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、毛髪化粧料、詳しくは、ヒドロキシル基またはアルコキシル基含有不飽和単量体を構成成分として有する、特定の両イオン性ポリマーを含有する毛髪化粧料組成物に関する。本発明の組成物は、毛髪化粧料として、毛髪塗布時にハードな感触を付与すると同時に、毛髪に外力が加わった場合でも塗布フィルムの破壊が起こりにくく、ハードな感触の保持に優れた性能を有する。

【0002】

【従来の技術】整髪用に用いられるポリマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のビニル系、

*70重量%、及び

(D) 他の重合性不飽和単量体 0～20重量%を親水性溶媒中で共重合させて得られる共重合体を、下記一般式 (III) 及び/又は下記一般式 (IV) で示される両性化剤で変性することにより得られる両イオン性ポリマーを含有する毛髪化粧料組成物。

【化1】

(I)

※ (式中、R⁵は水素原子又はメチル基、Eはヒドロキシル基を含有するアルキル基又は、R⁶-O-R⁷の一般式で示されるエーテル基であり、R⁶は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、R⁷は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

(III)

ボン酸の中和物を親水成分とする共重合体であるアニオン性ポリマー (特開昭49-14647号、特開平3-206023号公報等)、ビニルピロリドン等を親水成分とする共重合体であるノニオン性ポリマー、及びカルボキシベタイン部を親水基とする共重合体である両イオン性ポリマー (特開昭51-9732号、特開昭55-104209号、特開昭61-258804号、特開平2-300110号公報等) が知られており、広く使用されている。しかしながら、上述のイオンポリマーは、塗布直後に毛髪表面でフィルムを形成するためハードな仕上がり感 (形状保持性) が得られるが、毛髪に外力が加わることにより塗布フィルムの破壊が起こり、ハード感を保持させようとした時に問題があった。これらの問題を解決する為、上述の各イオンポリマーに可塑剤、油脂類、シリコンオイル及びこれらの誘導体等を添加する試みもなされているが、粘着性が増大したり、ハード感が低下する等の問題があった。

【0003】また、特開平7-285831号公報に

は、(A) イオン性を有する不飽和単量体、(B) ポリエーテル基含有不飽和単量体、(C) (メタ) アクリル酸エステル及び (D) 他の不飽和単量体を共重合して得た共重合体を両性化して得られる両イオン性ポリマーを含有する毛髪化粧料組成物が開示されている。しかしこの組成物は、毛髪に塗布、乾燥後にソフトな感触のフィルムが得られるものの、毛髪の腰 (形状保持性) が低く、さらに改良が必要であった。また、特開平9-95586号公報には、ベタインモノマーと (メタ) アクリル酸エステルを共重合させてなる共重合体を含有する水溶性化粧料組成物が開示されている。この組成物は、毛髪

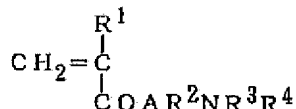
塗布時にハードな感触のフィルムが得られるものの、外力が加わった場合にフィルムが破壊され、毛髪のハード感に問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定の両イオン性を有するポリマーを毛髪化粧料用に用いることにより、毛髪塗布時にハードな感触を付与すると同時に、毛髪に外力が加わった場合でも塗布フィルムの破壊が起こりにくく、ハードな感触の保持に優れた性能を有する毛髪化粧料組成物を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の毛髪化粧料*



【0007】(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、R³及びR⁴はそれぞれ独立して水素原子又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基、AはNH又は酸素原子を示す。)

【0008】

【化5】



(式中、R⁶は1～4個の炭素原子を有する飽和のアルキレン基、Xは臭素、塩素又はヨウ素原子、Gはアルカリ金属イオン、アンモニウムカチオン又はアミンカチオンを示す。)

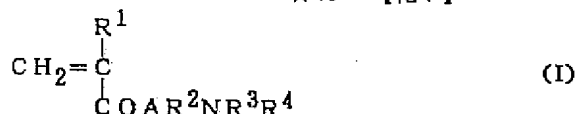
【0010】

【化6】



(式中、nは2又は3を示す)

【0011】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴及びAは上記の定義と同じ。)

【0013】で示される不飽和単量体(以下、(A)単量体と記載する)は、アクリル酸又はメタクリル酸(以下、両者を総称して(メタ)アクリル酸と記載する。またアクリル酸エステルとメタクリル酸エステル(メ

*料組成物は、(A)下記一般式(I)で示される不飽和単量体20～80重量%、(B)下記一般式(II)で示される不飽和単量体5～60重量%、(C)炭素数1から24の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル10～70重量%、及び(D)他の重合性不飽和単量体0～20重量%を親水性溶媒中で共重合させて得られる共重合体を、下記一般式(III)及び/又は下記一般式(IV)で示される両性化剤で変性することにより得られる両イオン性ポリマーを含有する毛髪化粧料組成物である。

【0006】

【化4】

(I)

※【0009】(式中、R⁵は水素原子又はメチル基、Eはヒドロキシル基を含有するアルキル基又は、R⁶—O—R⁷の一般式で示されるエーテル基であり、R⁶は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、R⁷は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

※

(III)

★【発明の実施の形態】

1. 共重合体の構成成分

本発明の毛髪化粧料組成物を構成する、両イオン性ポリマーの両性化剤で変性される前の共重合体は、上記

(A)、(B)及び、(C)を必須成分し、(D)を任意成分とするものであり、これらの成分を共重合することにより得られるものである。以下に、各成分について説明する。

(1) 不飽和単量体(A)

本発明で用いられる、下記一般式(I)：

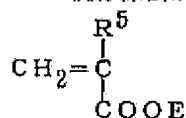
【0012】

【化7】

タ)アクリレートと記載する)の誘導体である。具体的には、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、

アミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

【0014】本発明の共重合体を製造する際に用いられる (A) 単量体の使用量は、全単量体 [(A) + (B) + (C) + (D)] に対して20~80重量%、好ましくは30~75重量%である。20重量%未満では、得られる両イオン性ポリマーは親水性溶媒に難溶となり、又洗髪の際に毛髪からのフィルムの洗浄除去が困難とな*



(式中、R⁵及びEは上記の定義と同じ。)

【0017】で示される不飽和単量体 (以下、(B) 単量体と記載する) は、(メタ) アクリル酸の誘導体である。具体的には、例えばヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のヒドロキシ基含有 (メタ) アクリル系不飽和単量体；メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0018】本発明の共重合体を製造する際に用いられる (B) 単量体の使用量は、全単量体に対して5~60重量%、好ましくは10~55重量%である。5重量%未満では、得られる共重合体は毛髪塗布時、外力が加わるによりフィルムの破壊が起こり、ハードな感触の保持が不十分となり、60重量%を越えると、得られる共重合体は柔らかくなり、毛髪に塗布、乾燥して得られるフィルムへのハードな感触の付与が不十分となる。

【0019】(3) 不飽和単量体 (C)
本発明に用いられる、炭素数1から24の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステル (以下、(C) 単量体と記載する) は、具体的には、メチル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、ターシャリーブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリレート、パルミチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、オレイル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0020】本発明の共重合体を製造する際に用いられ※
 XR^6COOG

(式中、R⁶は1~4個の炭素原子を有する飽和のアルキレン基、Xは臭素、塩素又はヨウ素原子、Gはアルカリ金属イオン、アンモニウムカチオン又はアミンカチオ

※る。80重量%を越えると、得られる両イオン性ポリマーの耐湿性が低下し、高温多湿下での毛髪セット力が不十分となり、ベタツキ感も呈するようになる。

【0015】(2) 不飽和単量体 (B)

本発明に用いられる、下記一般式 (II) :

【0016】

【化8】

(II)

※る (C) 単量体の使用量は、全単量体に対して10~70重量%、好ましくは15~60重量%である。10重量%未満では、得られる共重合体はベタツキ感を呈する様になり、毛髪に塗布して得られるフィルムへのハードな感触の付与が不十分となる。70重量%を越えると、得られる共重合体は毛髪塗布時、外力が加わるによりフィルムの破壊が起こり、ハードな感触の保持が不可能となる問題がある。

【0021】(4) 不飽和単量体 (D)

本発明に用いられる、(A)、(B) 及び (C) 以外の他の重合性不飽和単量体 (以下、(D) 単量体と記載する) は、必須成分ではないが、全単量体当たり0~20重量%、好ましくは3~15重量%の量で使用する事ができる。使用する (D) 単量体を適宜に選択することにより、得られる両イオン性ポリマーに適度の柔軟性や、硬度を付与して感触等を調節することができる。該単量体としては、例えば、アクリロニトリル、ベンジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、エチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、プロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコール (メタ) アクリレート、ダイアセトンアクリルアミド等の (メタ) アクリル系誘導体；スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン等の芳香系不飽和単量体；N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル等のビニル系不飽和単量体等が挙げられる。

【0022】2. 両性化剤

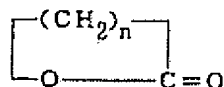
両性化剤は、上記の共重合体を両イオン性ポリマーに変成するために用いられるものであり、本発明においては、下記一般式 (III) 及び/又は (IV) で示されるものである。

(III)

ンを示す。)

【0023】

【化9】



(式中、nは2又は3を示す)

【0024】上記一般式(III)で示される両性化剤としては、例えば、モノプロム酢酸ナトリウム、モノクロル酢酸カリウム、モノクロルプロピオン酸リチウム等のモノハロゲン置換脂肪酸金属塩、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエタノールアミン及び2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等の第1~3級アミン又はアンモニアとモノハロゲン置換脂肪酸との中和物が挙げられる。上記一般式(IV)で示される両性化剤としては、例えば、プロピオラクトン、ブチロラクトン等の化合物が挙げられる。両性化剤の使用量は、(A)単量体に対して70~130モル%、好ましくは80~120%である。

【0025】3. 共重合体の製造(単量体の共重合)

本発明の共重合体は、上記(A)~(D)単量体を親水性溶媒中で共重合させることにより製造することができる。共重合反応は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知のラジカル重合法により実施できるが、好ましい重合法は溶液重合法であり、所定量の単量体を溶媒に溶解し、重合開始剤を添加し、窒素気流下に50~120℃の温度に加熱撹拌することからなる方法によって行われる。

【0026】重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスメチル-N-ヒドロキシエチルプロピオンアミド等のアゾ化合物が挙げられる。溶媒としては、親水性溶媒が使用され、例えば、水：メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、及びブチルセロ

ソルブ等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル類が好ましく、又これら溶媒は適宜に2種以上を混合使用してもよい。溶媒は、生成共重合体溶液のポリマー濃度が10~65重量%となるような量で使用する事が好ましい。

【0027】重合に際して、単量体及び重合開始剤は、通常は、その全種類及び全量を重合開始当初から存在させるが、それらの種類及び/又は量に関して分割添加方法を用いることもできる。得られる共重合体の分子量は、重量平均分子量で5,000~500,000の範囲であることが好ましい。分子量の制御は、重合温度、重合開始剤の種類及び量、エタノール、イソプロパノール等の連鎖移動性のある溶媒の使用量、ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等の連鎖移動剤の使用量等の重合条件を適宜選択することにより行うことができる。

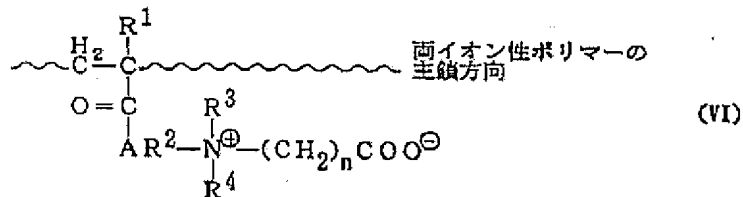
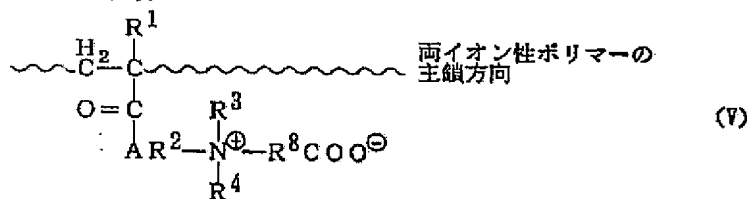
【0028】4. 両イオン性ポリマー

上記の共重合体を上記両性化剤と反応させることより、該共重合体が変性されて、両イオン性ポリマーが得られる。両性化反応は、上記の共重合反応が終了した後に、所定量の両性化剤を加え、窒素雰囲気下に60~120℃の温度で撹拌しながら行うことができる。

【0029】(A)~(D)単量体を共重合して得られる共重合体中において、(A)単量体から構成される部分と両性化剤の反応により、下記一般式(V)又は(VI)で示される両イオン性構造を有する両イオン性ポリマーが得られる。上記一般式(III)で示される両性化剤を用いる場合には、下記一般式(VII)で示される副生塩も生成される。

【0030】

【化10】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁸、G及びXは上記の定義と同じ。)

【0031】(A)単量体、両性化剤及び重合溶媒の種類によって、副生塩が析出したり、溶存したりすることがある。毛髪化粧料の使用目的により、必要に応じて、析出した副生塩を濾過、遠心分離機で分離除去し、更にイオン交換処理により溶存塩を除去してもよい。(例えば、特開昭55-104209号、特開昭61-258804号公報参照)。得られた両イオン性ポリマーの重量平均分子量は、5,000~500,000、好ましくは10,000~400,000である。得られた両イオン性ポリマーは、製造されたポリマーの溶液をそのまま用いてもよいし、製造されたポリマー溶液の溶媒の蒸発除去、または貧溶媒を使用してポリマーを析出させ、得られた固形状のポリマーを用いてもよい。また、必要に応じて、得られた両イオン性ポリマーの臭気改善は、溶液状態では臭気成分の溶媒との共沸溜去、又は活性炭、活性白土、ゼオライト等の吸着剤による吸着除去等により実施することができる。また、固体状態では加温減圧除去、エーテル類等の溶媒による抽出等により実施することができる。

【0032】5. 毛髪化粧料組成物

本発明の毛髪化粧料組成物は、上記のようにして得られた両イオン性ポリマーが化粧料用媒体に含有されてなる組成物である。本発明における毛髪化粧料とは、シャンプー、リンス、トリートメント、パーマネントウェーブ液等の使用後洗髪除去する毛髪化粧料、およびマスカラ、エアゾール方式ヘアスプレー、ポンプ方式ヘアスプレー、泡状整髪料、セットローション、ヘアリキッド、ヘアジェル、ヘアクリーム、ヘアオイル等の使用後洗髪除去しない毛髪セット剤等の公知の毛髪化粧料を意味す*

(i) 泡沫状態で噴射可能な毛髪用ムース：

(a) 両イオン性ポリマー	0.1~10重量%
(b) ノニオン性界面活性剤	0.1~5重量%
(c) 液化ガス	3~25重量%
(d) 水溶性溶媒	60重量%~残余

【0037】

(ii) ヘアスプレー：

(a) 両イオン性ポリマー	0.1~10重量%
(e) 沸点が50~300℃の有機溶媒または水	30~80重量%
(f) 噴射剤	10~60重量%

【0038】

(iii) ヘアージェル：

(a) 両イオン性ポリマー	0.1~10重量%
(g) ジェルベース	0.1~3重量%
(h) 水	72重量%~残余

【0039】

(iv) ヘアースェットローション：

(a) 両イオン性ポリマー	0.1~10重量%
(b) 水溶性溶媒	90重量%~残余

【0040】また、本発明の毛髪化粧料組成物には、両イオン性ポリマーの一部(1~90重量%)を併用

*るが、特に好ましい用途は、使用後洗髪除去しない整髪化粧料である。

【0033】本発明の組成物における両イオン性ポリマーの含有量は、化粧料中0.1~10重量%であることが好ましい。その含有量が0.1重量%未満では、毛髪化粧料として使用したときに、該ポリマーの効果を発揮させるのに不十分であったり、10重量%を越えると、毛髪にに対する該ポリマーの付着量が増大し、かえってその効果を阻害することがあり、好ましくない。

10 【0034】化粧料には化粧料媒体が配合される。化粧料媒体とは、上記各種形態の毛髪化粧料を構成する溶媒、噴射剤として使用される液化ガス又はガス等をいう。具体的には、水、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等の一価又は二価のアルコール等の親水性溶媒；イソパラフィン、環状シリコーン等の疎水性溶媒が挙げられる。液化ガス又はガスとしては、例えば液化石油ガス、ジメチルエーテル、ハロゲン化炭化水素、二酸化炭素ガス、窒素ガス等が挙げられる。

20 【0035】更に、本発明の毛髪化粧料組成物には、公知の添加剤、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤等の界面活性剤、および増泡剤、増粘剤、ハドロトローブ、乳濁剤、シリコーン系重合体およびその化学修飾物を含むコンディショニング剤、油脂類、保湿剤、可塑剤、染料、顔料等の着色料、殺菌剤、香料等を使用することができる。

【0036】各毛髪化粧料における配合を以下に例示する。

されている公知の、重量平均分子量が5,000~500,000の両イオン性、アニオン性、ノニオン性、

天然系ポリマー、天然系変性ポリマー、合成系ポリマーに置き換えて使用してもよい。

【0041】カチオン性ポリマーの具体例を挙げると、合成系カチオン性ポリマーとしては、ガフカット 755N、755、734（以上、ISP社製）、ルビカット PQ11（BASF社製）等のN-ビニルピロリドン／四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体；コポリマー 845、937、958（以上、ISP社製）等のN-ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体；ガフィックス VC-713（ISP社製）等のN-ビニルピロリドン／N-ビニルカプロラクタム／ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体；ガフカット HS-100（ISP社製）等のN-ビニルピロリドン／メタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体；ルビカット FC370、FC550、FC905、HM-552（以上、BASF社製）等のN-ビニルピロリドン／四級化メチルビニルイミダゾリウム共重合体；マーコート 100、550（以上、カルゴン社製）等のジメチルジアルリルアンモニウムクロライド重合体、ジメチルジアルリルアンモニウムクロライド／アクリルアミド共重合体；特開平4-21623号及び特開平5-310538号公報記載の四級化ジアルキルアミノアルキレンメタクリレート／（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体等を挙げることができる。

【0042】天然物変性カチオン性ポリマーとしては、セルカット、H-100、L200（以上、ナショナルスターチ社製）等のヒドロキシエチルセルロース／ジメチルジアルリルアンモニウムクロライド共重合体；セルカット 1SC-240、SC-240C、SC-230M（以上、ナショナルスターチ社製）、ユーケアポリマー JR-125、JR-400、JR-30M（以上、アマコール社製）、レオガード G（ライオン社製）、カチナール HC、LC（以上、東邦化学社製）等のヒドロキシエチルセルロースのエポキシ化トリメチルアンモニウム化合物による反応物；キタマー KC（アマコール社製）等の四級化キトサン等を挙ることができる。

【0043】アニオン性ポリマーは、カルボキシル基、又はスルホン酸基等の酸性基を有する重合体である。具体例としては、ガントレッツ ES-225、ES-425、A-425、V-225、V-425（以上、ISP社製）等のメチルビニルエーテル／無水マレイン酸アルキルハーフエステル共重合体；レジン 28-1310（ナショナルスターチ社製）、ルビセット CA（BASF社製）等の酢酸ビニル／クロトン酸共重合体；レジン 28-2930（ナショナルスターチ社）等の酢酸ビニル／クロトン酸／ネオデカン酸ビニル共重合体；ルビセット CAP（BASF社製）等の酢酸ビニル／クロトン酸／プロピオン酸ビニル共重合体；アトバンテジクロ

（ISP社製）等の酢酸ビニル／マレイン酸モノブチル／イソボロニルアクリレート共重合体；ルビマー 100P（BASF社製）、ダイヤホールド（三菱化学社製）等の（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体；ウルトラホールド；ストロング、ウルトラホールド 8（以上BASF社製）、パーサチル 42（ナショナルスターチ社）、プラスサイズ L53P（互応化学）等のアクリル酸／アクリルアミド誘導体共重合体；ルビフレックス VBM35（BASF社製）等のポリビニルピロリドン／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体；イーストマン AQポリマー（イーストマンケミカル社製）等のジエチレングリコール／シクロヘキサジメタノール／イソフタル酸ジメチル／スルホン化イソフタル酸ジメチル系縮合体等を挙げることができる。

【0044】これらのアニオン性ポリマー中の酸性基は、その酸性基の一部もしくは全量を塩基性化合物で中和させて用いることが、水溶性の点から好ましい。このような塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカル金属の水酸化物；アンモニウム等の無機塩基性化合物；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、アミノメルカプトプロパンジオール等のアルカノールアミン類；リジン、アルギニン、ヒステジン等の塩基性アミノ酸化合物等を使用することが出来る。これらの中で、特に水溶性の点から、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、水酸化カリウムを使用することが好ましい。

【0045】ノニオン性ポリマーは、ピロリドン環、カプロラクタム環、N-アルキル置換アミド基、ポリエーテル基、又はアセトアミド基、ホルムアミド基を含有する不飽和単量体を必須成分とする重合体であり、ピロリドン環を含有する重合体の具体例としては、ルビスコール K-7、K-12、K-30、K-K60、K-90（以上、BASF社製）、PVPK-15、K-30、K-60、K-90、K-120（以上、ISP社製）等のポリビニルピロリドン；ルビスコール VA28、VA37、VA55、VA64、VA73（以上、BASF社製）、PVP/VA-735、PVP/VA-635、PVP/VA-535、PVP/VA-335、PVP/VA-235、S-630（以上、ISP社製）等のビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体；ルビスコール VAP343（BASF社）等のビニルピロリドン／酢酸ビニル／プロピオン酸ビニル共重合体等を挙げることができる。

【0046】アミド基、N-アルキル置換アミド基、又はポリエーテル基を含有する不飽和単量体を必須成分とする重合体の具体例としては、（メタ）アクリルアミド

ド、N-オクチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール等の不飽和単量体の単独ラジカル重合体、もしくは（メタ）アクリル酸アルキル（C₁～C₂₄）エステル、酢酸ビニル等とのラジカル共重合体を挙げることが出来る。アセトアミド基、ホルムアミド基を含有する不飽和単量体を必須成分とする重合体の具体例としては、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等の不飽和単量体の単独ラジカル重合体、もしくは（メタ）アクリル酸アルキル（C₁～C₂₄）エステル、酢酸ビニル等とのラジカル共重合体を挙げることができる。

【0047】

【実施例】以下の非限定的実験例により、本発明をさらに具体的に説明する。なお、製造例中の部及び%は重量基準であり、実施例中の部及び%は有効成分換算した重量基準で表わす。

【0048】両イオン性ポリマーの製造例

製造例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素置換用ガラス管、及び攪拌装置を取り付けた五つ口フラスコにジメチルアミノエチルメタクリレート30部、メトキシエチルメタクリレート20部、メチルメタクリレート30部、ステアシルメタクリレート20部、及び無水エタノール100部を入れ、アゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNと略す）0.6部を加えて、窒素気流下に80℃の温度で還流加熱し、2時間後にAIBN1.0部を加えて、更に窒素気流下に6時間共重合反応を行なった。ついで、ジメチルアミノエチルメタクリレートと等モルのモノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール中和物の50%無水エタノール溶液を滴下ロートにて五つ口フラスコに滴下し、更に窒素気流下に80℃の温度で還流加熱して8時間両性化反応を行ない、260部の両イオン性ポリマー溶液を得た。この様にして得られたポリマーを「P-1」とする。なお、ポリスチレンを標準物質とし、ゲルパーミネーションクロマトグラフィ（以下GPCと略す）で測定したところ、該ポリマーの重量平均分子量は70,000であった。

【0049】製造例2

製造例1と同様の五つ口フラスコにジメチルアミノエチルメタクリレート50部、ヒドロキシエチルメタクリレート20部、ノルマルブチルメタクリレート20部、ラウリルメタクリレート10部、無水エタノール100部を入れ、アゾビスジメチルバレロニトリル（以下AVNと略す）0.1部を加えて、窒素気流下に65℃の温度で還流加熱し、4時間後にAIBN1.0部を加えて、窒素気流下に80℃の温度で還流加熱し6時間共重合を行なった。ついで、ジメチルアミノエチルメタクリレートの1.2モルのモノクロロ酢酸の非酸化カリウム中和物

の40%無水エタノール溶液を滴下ロートにて五つ口フラスコに滴下し、更に窒素気流下に80℃の温度で還流加熱して12時間両性化反応を行なった。得られた粘稠懸濁液を濾過器にて処理して、懸濁物を濾過し、濾液を再生済みカチオン交換樹脂（「ダイヤイオンPK-220」再生後、系を無水エタノールで置換したも）を充填したカラムに通した後、更に、再生済みアニオン交換樹脂（「ダイヤイオンPA-416」再生後、系を無水エタノールで置換したも）を充填したカラムに通した。ついで、減圧下70℃で溶媒を除去し固形物を得た。固形物を粉碎した後ジエチルエーテルでよく洗浄し、減圧下70℃の温度でよく乾燥し、90部の固形物を得た。このようにして得られたポリマーを「P-2」とする。なお、得られたポリマーの重量平均分子量は、製造例1と同様にGPCで測定したところ、150,000であった。

【0050】製造例3

製造例1と同様の五つ口フラスコにジエチルアミノエチルメタクリレート70部、エトキシエチルメタクリレート10部、メチルメタクリレート5部、ラウリルメタクリレート10部、酢酸ビニル5部、及び酢酸エチル150部を入れ、AVN1.2部を加えて、窒素気流下に80℃の温度で還流加熱し、2時間後にAIBN1.0部を加えて、更に窒素気流下に80℃の温度で還流加熱し6時間共重合を行なった。ついで、ジエチルアミノエチルメタクリレートの0.8モルのモノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール中和物の50%無水エタノール溶液を滴下ロートにて五つ口フラスコに滴下し、更に窒素気流下に80℃の温度で還流加熱して12時間両性化反応を行なった。ついで、減圧下70℃で溶媒を除去し固形物を得た。固形物を粉碎した後ジエチルエーテルでよく洗浄し、減圧下70℃の温度でよく乾燥し、160部の固形物を得た。このようにして得られたポリマーを「P-3」とする。なお、得られたポリマーの重量平均分子量は、製造例1と同様にGPCで測定したところ、40,000であった。

【0051】製造例4

製造例1と同様の五つ口フラスコに、ジメチルアミノエチルアクリルアミド35部、ヒドロキシプロピルメタクリレート50部、イソブチルメタクリレート5部、トリデシルメタクリレート10部、及び無水エタノール100部を入れ、AIBN0.6部を加えて、窒素気流下に80℃の温度で還流加熱し、2時間後にAIBN1.0部を加えて、更に窒素気流下に80℃の温度で還流加熱し6時間共重合反応を行なった。ついで、ジメチルアミノエチルアクリルアミドと等モルのモノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール中和物の50%無水エタノール懸濁液を滴下ロートにて五つ口フラスコに滴下し、更に窒素気流下に80℃の温度で還流加熱して10時間両性化反応を行ない、280部の固形物を得た。このようにして

得られたポリマーを「P-4」とする。なお、該ポリマーの重量平均分子量は、製造例1と同様にGPCで測定したところ、65,000であった。

【0052】製造例5

製造例1と同様の五つ口フラスコに、ジメチルアミノエチルメタクリレート30部、ヒドロキシエチルアクリレート10部、イソブチルアクリレート40部、ステアリルメタクリレート20部、無水エタノール100部を入れ、アゾビスメチル-N-ヒドロキシエチルプロピオンアミド3.0を加えて、窒素気流下に80℃の温度で還流加熱し、40時間共重合を行った。ついで、ジメチルアミノエチルメタクリレートと等モルのモノクロロ酢酸の水酸化カリウム中和物の40%無水エタノール溶液を滴下ロートにて五つ口フラスコに滴下し、更に窒素気流下に80℃の温度で還流加熱して8時間両性化反応を行った。得られた粘稠懸濁液を濾過器にて処理して、懸濁物を濾過し、濾液を再生済みカチオン交換樹脂（「ダイヤイオンPK-220」再生後、系を無水エタノールで置換したもの）を充填したカラムに通し、次に、再生済みアニオン交換樹脂（「ダイヤイオンPA-416」再生後、系を無水エタノールで置換したもの）を充填したカラムに通した。更にポリマー溶液のエタノールを除去し、ポリマー濃度30%の溶液310部を得た。得られたポリマー溶液の臭気は、共重合反応に使用するAIBN、AVN等の重合開始剤に起因する着臭がなく、無臭に近いものであった。このようにして得られたポリマーを「P-5」とする。なお、得られたポリマーの重量平均分子量は、製造例1と同様にGPCで測定したところ、110,000であった。

【0053】製造例6

製造例1と同様の五つ口フラスコにジメチルアミノエチルアクリルアミド65部、ヒドロキシブチルメタクリレート15部、ステアリルメタクリレート20部、及び無水エタノール230部を入れ、AVN1.2部を加えて、窒素気流下に80℃の温度で還流加熱し、2時間後にAIBN1.0部を加えて、更に窒素気流下に6時間共重合反応を行った。ついで、ジメチルアミノエチルアクリルアミドと等モルのモノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール中和物の50%無水エタノール溶液を滴下ロートにて五つ口フラスコに滴下し、窒素気流下両性化反応を行い、490部のポリマー溶液を得た。得られたポリマーを「P-6」とする。なお、該ポリマーの重量平均分子量は、製造例1と同様にGPCで測定したところ

ろ25,000であった。

【0054】製造例7

不飽和単量体を、ジメチルアミノエチルメタクリレート10部、エトキシエチルメタクリレート70部、ブチルアクリレート10部、ステアリルメタクリレート10部とした以外は、製造例1と同様の重合操作を行い、ついで、製造例1と同様に、モノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール中和物により両性化反応を行い、120部のポリマー溶液を得た。得られたポリマーを「P-7」とする。なお、該ポリマーの重量平均分子量は、製造例1と同様にGPCで測定したところ、70,000であった。

【0055】製造例8

不飽和単量体を、ジメチルアミノエチルメタクリレート85部、ヒドロキシエチルメタクリレート1部、メチルメタクリレート14部とした以外は、製造例1と同様の重合操作を行い、ついで、製造例1と同様に、モノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール中和物により両性化反応を行い、380部のポリマー溶液を得た。得られたポリマーを「P-8」とする。なお、該ポリマーの重量平均分子量は、製造例1と同様にGPCで測定したところ、70,000であった。

【0056】製造例9

不飽和単量体を、ジメチルアミノエチルアクリルアミド10部、メトキシエチルメタクリレート1部、メチルメタクリレート30部、ブチルメタクリレート30部、ラウリルメタクリレート29部とした以外は、製造例1と同様の重合操作を行い、ついで、製造例1と同様に、モノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール中和物により両性化反応を行い、195部のポリマー溶液を得た。得られたポリマーを「P-9」とする。なお、該ポリマー重量平均分子量は、製造例1と同様にGPCで測定したところ、65,000であった。

【0057】実施例1

製造例1で得られた両イオン性ポリマー「P-1」を下記処方エアゾールスプレー、又はポンプスプレーの形態で毛髪にスプレー塗布使用したところ、ハードな感触を付与されると同時に、毛髪に外力が加わった場合でも塗布フィルムの破壊が起こりにくく、ハードな感触の保持に優れた性能を示した。また良好な洗髪性を示した。（表1参照）。

【0058】

(i) エアゾールスプレー

両イオン性ポリマー（有効成分として）

石油液化ガス

エタノール

（計）

重量部

3

20

バランス

100

【0059】

(ii) ポンプスプレー

重量部

17	18
両イオン性ポリマー（有効成分として）	0.5, 3.0又は5.0
水	20
エタノール	バランス
（計）	100

【0060】上記処方配合するに当たり、予め、製造例1で得られた「P-1」溶液中のポリマー含量を求め、この求めた数値を使用し濃度換算することによりポリマー溶液の配合量を決定した。溶液中のポリマー含量は、80℃の温度で4時間減圧乾燥し、溶媒除去後の残渣量を秤量することにより求めた。

【0061】実施例2～6

「P-2」、「P-3」、「P-4」、「P-5」及び「P-6」を実施例1と同様に評価したところ、「P-1」と同様に、毛髪化粧料として良好な性能を示した（表1参照）。

【0062】比較例1～3

「P-7」、「P-8」及び「P-9」を実施例1と同様に評価したところ、ハードな感触、塗布毛髪に外力が加わった場合のハード感の保持性、若しくは洗髪性の何れかの評価項目において性能的に不十分、または問題があった。（表1参照）。

【0063】なお、毛髪化粧料組成物の評価は下記も評価方法により行った。

1) ハード感（感触）

23cm, 2gのくせのない毛髪に、有効成分として0.5及び3.0重量%のポンプスプレーの形態で毛髪に一定量スプレー塗布し、ただちに直径2cmのカーラーに巻き乾燥させる。ついで、カーラーからはずした毛髪を、23℃/60%RHの恒温恒湿の条件に放置し、指で触れ、ハード感を評価する。

◎：ハード感が優れている。

○：ハード感がある。

△：ハード感が劣る。

×：ハード感なし。

【0064】2) ハード感の保持性（外力を加えた時）

15cm, 1.3gのくせのない毛髪に、有効成分として3.0及び5.0重量%のポンプスプレー、及び有効成分として3.0重量%のエアゾールスプレーの形態で毛髪に一定量スプレー塗布し、ただちに毛髪を2cm幅

に整え乾燥させる。ついで、23℃/60%RH条件下に一昼夜放置した後、レオメーター（不動工業製）を使用して、試験片の両端を支点にし、中央部を2cm押し曲げたときに発生する応力（g）を、同一試料で初期及び2回目を測定する。又、ハード感の保持率は次式にて算出した。

$$\text{保持率}(\%) = [2\text{回目応力} / \text{初期応力}] \times 100$$

【0065】評価結果は、得られた測定値を下記ランクにて表示した。

（初期応力及び2回目応力）

50以下（g）	: 1
51～75	: 2
76～100	: 3
101～125	: 4
126～150	: 5
151～175	: 6
176～200	: 7

【0066】（保持率）

100～81（%）	: A
80～61	: B
60～41	: C
40～21	: D

【0067】3) 洗髪性有効成分として3重量%のポリマーを含むポンプスプレーを使用し、ハード感の測定と同様に操作し得られたカールした毛髪を、40℃の温度に維持したドデシルアルコールのエチレンオキサイド3モル付加物（3EO）/硫酸塩の10重量%水溶液で洗浄し、40℃の温水でよく濯ぐ。風乾後、毛髪に残存しているポリマーを目視、及び指覚で評価する。

○：ポリマーが除去されている

△：ポリマーが若干残存

×：ポリマーが残存

【0068】

【表1】

(表-1)

		評価項目→	ハード感		ハード感の保持性									洗髪性
		処区分分→	感触		初期応力	2回目	保持率	初期応力	2回目	保持率	初期応力	2回目	保持率	
					(g)	応力(g)	(%)	(g)	応力(g)	(%)	(g)	応力(g)	(%)	
					ポリマー濃度→*	ポンプスプレー	ポンプスプレー						エアゾールスプレー	
ポリマー種類 ↓		0.5	3.0	8.0			5.0			3.0			3.0	
実施例	1	P-1	○	◎	6	4	A	6	5	A	5	4	A	○
	2	P-2	○	◎	7	5	B	—	—	—	7	5	B	○
	3	P-3	○	◎	5	4	A	6	5	A	5	4	A	○
	4	P-4	○	◎	6	5	A	7	6	A	5	4	B	○
	5	P-5	○	◎	6	6	A	—	—	—	7	6	A	○
	6	P-6	○	◎	5	4	B	—	—	—	5	4	A	○
比較例	1	P-7	×	△	3	1	C	4	1	C	3	1	C	×
	2	P-8	×	△	3	1	D	—	—	—	-(注1)	-(注1)	-(注1)	○
	3	P-9	△	△	4	2	C	4	2	C	3	2	C	×

*): 有効成分としての濃度 (重量%)

(注1): エアゾールスプレー形態作成できず

【0069】

20 に優れ、洗髪性の容易なフィルムを与える。

【発明の効果】本発明の毛髪化粧料組成物は、ハード感